

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031300 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/10, 市中央区 二宮町 3 丁目 1-5-504 Hyogo (JP). 岡本敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒673-0017 兵庫県 明石市 野々上 1 丁目 19-19 Hyogo (JP). 安藤寛 (ANDO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒673-0849 兵庫県 明石市 茶園場町 3-2-7 18 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012567
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 1 日 (01.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-290538 2002 年 10 月 2 日 (02.10.2002) JP  
特願2003-18065 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (74) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 若林 克勇 (WAKABAYASHI, Katsuyu) [JP/JP]; 〒651-0093 兵庫県 神戸
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition, characterized in that it comprises (A) an organic polymer having a reactive silicon group defined in the specification and (B) a carboxylic acid, wherein (I) it contains, as the carboxylic acid (B), a carboxylic acid (C) in which a carbon atom adjacent to a carbonyl group is a quaternary carbon, and/or (II) (D) it contains a metal carboxylate which is a salt of a carboxylic acid in which a carbon atom adjacent to a carbonyl group is a quaternary carbon and a metal atom having an atomic weight of 208 or less. The curable composition exhibits a high restoration percentage, high creep resistance, and practically satisfactory curability and storage stability.

(57) 要約: 高復元率、高耐クリープ性、実用的な硬化性、貯蔵安定性を有する硬化性組成物を提供する。(A) 反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B) カルボン酸を含有し、(I) カルボン酸 (B) として (C) カルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸を含有すること、および/または、(II) (D) カルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸と原子量 208 以下の金属原子の塩であるカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。



WO 2004/031300 A1

## 明 細 書

### 硬化性組成物

#### 技術分野

本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

#### 背景技術

分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても、湿分などによる反応性ケイ素基の加水分解反応などを伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、特開昭52-73998号公報、特開平5-125272号公報、特開平3-72527号公報、特開昭63-6003号公報、特開昭63-6041号公報、特開平1-38407号公報、特開平8-231758号公報などに開示されており、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、壁仕上げ用接着剤および車両パネル用接着剤などに用いられる接着剤用樹脂が、復元性や耐クリープ性に劣る場合には、被着体の自重や外部からの応力により接着剤層が経時で変形し、パネル・タイル・石

材などがズレる場合がある。また、天井仕上げ用接着剤や床仕上げ用接着剤においても、復元性や耐クリープ性に劣ると接着剤層が経時で変形し、天井面や床面の凹凸が生じる場合がある。さらに、電気・電子・精密機器組立用接着剤の復元性や耐クリープ性が悪いと、接着剤層が経時で変形し、機器の性能低下につながる場合がある。従って、これらの接着剤用の組成物は、復元性や耐クリープ性に優れることが求められている。

シーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。したがって、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要であるため、硬化物の物性として、高伸び、高強度であること、復元性や耐久性に優れていることが求められている。

特に、目地幅の変動の大きい建築物のワーキングジョイント（笠木、ガラス周り、窓枠・サッシ周り、カーテンウォール、各種外装パネル）用シーリング材や、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材などに用いられる組成物は、優れた復元性および耐久性が求められている。

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）などの、炭素－錫結合を有する有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、有機錫触媒を用いると硬化性組成物の復元性および耐クリープ性が悪いという問題がある。

一方、特開昭55-9669号公報、特許第3062626号公報、特開平6-322251号公報、特開2000-345054号公報に記載されているように2価のカルボン酸錫塩もシラノール縮合触媒として使用できる。この2価カルボン酸錫塩を用いれば、復元率および耐クリープ性の改良された硬化物が得られる。2価カルボン酸錫塩はカルボン酸と併用することで硬化性を向上させることができる。

しかしながら、上記公報に記載されている2価カルボン酸錫塩とカルボン酸を併用した触媒を用いても、まだ実用的な硬化性を持たない場合があった。

一方、2価錫触媒を用いて1液型の硬化性組成物を作成すると、貯蔵後に硬化性が低下する場合があるという問題があった。特開2000-345054号公報には、非フタル酸エステル系可塑剤を用いることで、2価錫触媒を用いても、硬化遅延を起こさない技術が開示されている。

また、特開平11-116686号公報には、錫硬化触媒に対して酸およびアミンをそれぞれ等モルよりも過剰となる割合で含有させることによって高還元率を維持したまま、応力を低くする技術が記載されている。

また、近年特に有機錫化合物の環境への負荷が大きいことが指摘されており、より安全性の問題の少ない触媒が求められている。環境対応の観点から、さらには、金属を含まない触媒系が望まれている。

このような金属非含有の触媒として、特開平11-116686号公報に記載されているようにカルボン酸とアミン化合物を併用した触媒系がある。しかしながら、この触媒系は上記金属触媒に比べ活性が低く、単独で実用的な硬化性を得ることは困難であった。

また、特開2001-342363号公報には、特定の構造を有するカルボン酸および特定の構造を有するカルボン酸ビスマス併用した触媒系が開示されているが、陽極酸化アルミやステレンス鋼板を接着基材として、硬化性組成物を接着剤に用いた場合に、基材と接着剤の界面で剥離が起こるなど、接着性の面で十分なものではなかった。

#### 発明の開示

本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分とする硬化性組成物であって、非有機錫触媒を用いて、貯蔵前後で硬化性の変化が小さく、



良好な硬化性を有し、良好な還元性および耐クリープ性を有する硬化性組成物を提供すること、または、本質的に金属原子を含有しない硬化触媒を用いながら、実用的な硬化性を有する組成物を提供することを目的とする。

このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体のシラノール縮合触媒として、特定の構造を有するカルボン酸またはカルボン酸誘導体を用いることによって、非金属触媒でありながら実用的な硬化性を有する硬化性組成物が得られること、ならびに、カルボン酸金属塩を用い、さらに、カルボン酸またはカルボン酸誘導体を併用し、かつ、カルボン酸金属塩の酸基を特定の構造に限定することで、非有機錫触媒でありながら十分に実用的な硬化性を示し、貯蔵前後で硬化性の変化が小さく、良好な還元性および耐クリープ性を有する硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、（Ａ）反応性ケイ素基を有する有機重合体（以下、有機重合体（Ａ）という）、（Ｂ）カルボン酸を含有し、

（Ｉ）カルボン酸（Ｂ）として（Ｃ）カルボニル基に隣接する炭素原子が４級炭素であるカルボン酸（以下、カルボン酸（Ｃ）という）を含有すること、および／または、

（ＩＩ）（Ｄ）カルボニル基に隣接する炭素原子が４級炭素であるカルボン酸と原子量２０８以下の金属原子の塩であるカルボン酸金属塩（以下、カルボン酸金属塩（Ｄ）という）を含有すること  
を特徴とする硬化性組成物に関する。

硬化性組成物は、カルボン酸金属塩を含有しなくても良く、カルボン酸金属塩を含有しても良い。

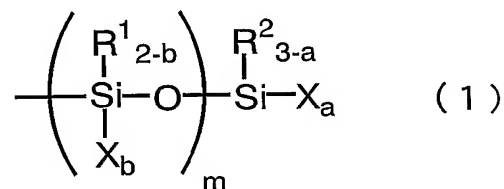
カルボン酸金属塩が、カルボン酸錫、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタン、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボ

ン酸亜鉛、カルボン酸ジルコニウムおよびカルボン酸ニオブからなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

カルボン酸金属塩が、カルボン酸錫、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄およびカルボン酸ジルコニウムからなる群から選択される１種以上であることが、より好ましい。

カルボン酸金属塩が、カルボン酸錫であることが、さらに好ましい。

有機重合体（Ａ）が、５００～５０００の平均分子量を有し、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式（１）：



（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基または（ $\text{R}'$ ）<sub>３</sub>ＳｉＯ－（ $\text{R}'$ は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の置換あるいは非置換の炭化水素基である）で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 $\text{X}$ は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 $a$ は０、１、２、３のいずれかであり、 $b$ は０、１、２のいずれかであり、 $a$ と $b$ とが同時に０になることはない。また、 $m$ は０または１～１９の整数である）

で表されるケイ素含有基を、平均して１分子あたり１個以上有することが好ましい。

$\text{X}$ は、アルコキシ基であることが好ましい。

有機重合体（Ａ）は、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体および（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

有機重合体（A）は、ポリオキシプロピレン系重合体であることが好ましい。

硬化性組成物は、（E）アミン化合物を含有することが好ましい。

本発明は、前記硬化性組成物からなる1液型硬化性組成物に関する。

本発明は、前記硬化性組成物からなる接着剤に関する。

本発明は、前記硬化性組成物からなるシーリング材に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

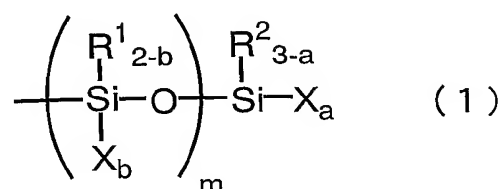
本発明に用いる有機重合体（A）の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などのポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレンなどとの共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレンなどとの共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよびスチレンなどとの共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体などの炭化水素系重合体；アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどのモノマーをラジカル重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体；（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどのモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得

られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体などが例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、ポリカーボネート系重合体などが入手や製造が容易であることから好ましい。

さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエンなどの飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

有機重合体（A）中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シラノール縮合触媒によって加速される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式（1）：



（式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または

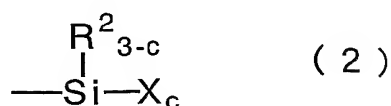
(R')<sub>3</sub>SiO—(R' は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、a は 0、1、2、3 のいずれかであり、b は 0、1、2 のいずれかであり、a と b とが同時に 0 になることはない。また、m は 0 または 1～19 の整数である) で表される基があげられる。

加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、たとえば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1 個のケイ素原子に 1～3 個の範囲で結合することができ、(a+m×b) は 1～5 個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は 1 個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20 個以下であることが好ましい。

とくに、一般式 (2) :



(式中、R<sup>2</sup>、X は前記と同じ。c は 1～3 の整数) で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

また上記一般式(1)、(2)における $R^1$ および $R^2$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基や、 $R'$ がメチル基、フェニル基などである $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基などがあげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基があげられる。活性が高く良好な硬化性が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基などの、ケイ素原子上に3つの加水分解性基を有する反応性ケイ素基は、得られる硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の観点から特に好ましい。また、トリエトキシシリル基は、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、エタノールであり、より高い安全性を有することから特に好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、たとえば以下の方法があげられる。

(イ) 分子中に水酸基などの官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒド

ロシリル化する。

(ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

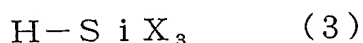
(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などの官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

以上の方法のなかで、(イ) の方法、または (ハ) のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる為に好ましい。さらに、(イ) の方法で得られた有機重合体 (A) は、(ハ) の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となること、また、(ロ) の方法で得られる有機重合体 (A) は、メルカプトシランに基づく臭気が強いことから、(イ) の方法が特に好ましい。

(イ) の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取り扱いやすいために最も好ましい。アルコキシシラン類の中で、メチルジメトキシシランは、入手し易く、得られる有機重合体を含有する硬化性組成物の

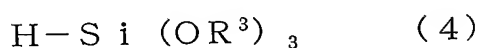
硬化性、貯蔵安定性、伸び特性、引張強度が高い為に特に好ましい。

上記ヒドロシラン化合物の中で、一般式 (3) :



(式中 X は水酸基または加水分解性基を示し、X が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。) で表されるヒドロシラン化合物は、該ヒドロシラン化合物の付加反応により得られる有機重合体からなる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きい為に好ましい。一般式 (3) で表されるヒドロシラン化合物の中で、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、および、トリイソプロポキシシランなどのトリアルコキシシラン類がより好ましい。

前記トリアルコキシシラン類の中でも、トリメトキシシランなどの炭素数が 1 のアルコキシ基 (メトキシ基) を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります、不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり反応性の高い化合物が生じる。取り扱い上の安全性の観点から、一般式 (4) :



(式中 3 個の  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の 1 価の有機基である) で表される炭素数が 2 以上のアルコキシ基を有するトリアルコキシシランを用いることが好ましい。入手性、取り扱い上の安全性、得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性、の観点から、トリエトキシシランが最も好ましい。

(ロ) の合成法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および/またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法などがあげられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、



$\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

(ハ) の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平3-47825号公報に示される方法などがあげられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

前述したように、トリメトキシシランなどの一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり反応性の高い化合物が生じる。しかし、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ) または (ハ) の合成法を用いることが好ましい。

有機重合体 (A) は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500~50,000、より好ましくは1,000~30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るためには、有機重合体（A）に含有される反応性基は重合体 1 分子中に平均して少なくとも 1 個、好ましくは 1. 1 ～ 5 個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性基の数が平均して 1 個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは側鎖にあってもよいし、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

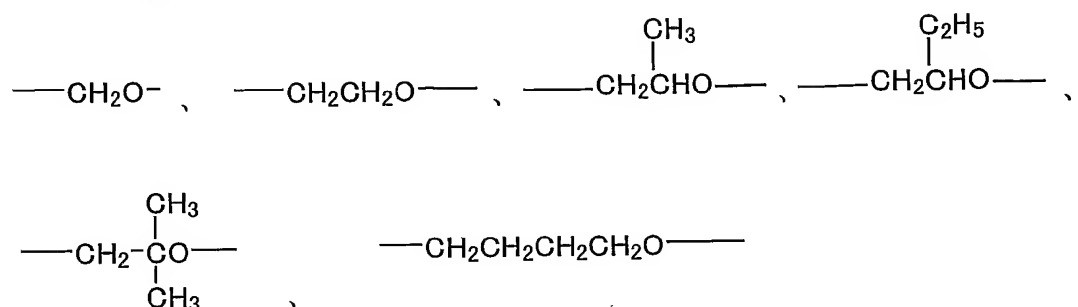
また、本発明では高復元性、高耐久性で、高耐クリープ性を示す硬化物を得る目的で、1 分子中に含有される反応性ケイ素基が平均して 1. 7 ～ 5 個存在する有機重合体を用いることができる。この反応性ケイ素基のシラノール縮合により架橋した硬化物は、良好な復元性を示し、1 分子当たりの反応性ケイ素基の数が平均して 1. 7 個よりも少ない有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。復元性、耐久性および耐クリープ性改善の観点からは、有機重合体 1 分子中に含有される反応性ケイ素基が平均して 2 ～ 4 個であるのがより好ましく、2. 3 ～ 3 個であるのが特に好ましい。1 分子あたりの反応性ケイ素基の数が 1. 7 個よりも少ない場合には、本発明の硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が十分でない場合があり、5 個よりも大きい場合には、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式（5）：



（式中、 $R^4$ は 2 価の有機基であり、炭素数 1 ～ 14 の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。）で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式（5）における  $R^4$ は、炭素数 1 ～ 14 の、さらには 2 ～ 4 の、直

鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式（５）で示される繰り返し単位の具体例としては、



などがあげられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、１種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、２種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラントなどに使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的粘度である点から好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭６１－２１５６２３号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物－ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭４６－２７２５０号公報、特公昭５９－１５３３６号公報、米国特許３２７８４５７号明細書、米国特許３２７８４５８号明細書、米国特許３２７８４５９号明細書、米国特許３４２７２５６号明細書、米国特許３４２７３３４号明細書、米国特許３４２７３３５号明細書などに示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平１０－２７３５１２号公報に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平１１－０６０７２２号公報に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法など、があげられるが、特に限定されるものではない。

上記ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分などの他の成分を含んでいてもよ

い。

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、たとえば、トルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と上記一般式（5）の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるものなどをあげることができる。

前記のウレタン反応に基づいて主鎖骨格中に生成する（チオ）ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合などに含まれるアミドセグメント（ $-NR''-CO-$ ）（ $R''$  は、水素原子または置換あるいは非置換の1価炭化水素基である。）が多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる場合がある。従って、有機重合体の主鎖骨格中に占めるアミドセグメントの量は、3重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましく、アミドセグメントを実質的に含まないことが最も好ましい。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭45-36319号公報、同46-12154号公報、特開昭50-156599号公報、同54-6096号公報、同55-13767号公報、同55-13468号公報、同57-164123号公報、特公平3-2450号公報、米国特許3632557号明細書、米国特許4345053号明細書、米国特許4366307号明細書、米国特許4960844号明細書などの各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号公報、同61-215622号公報、同61-215623号公報、同61-218632号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-47825号公報、特開平8-231707号公報の各公報に提

案されている数平均分子量6,000以上、 $M_w/M_n$ が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、合成の容易さから、イソブチレン系重合体が特に好ましい。

主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、および、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他単量体との共重合体でもよいが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰返し単位を50重量%以上含有するものが好ましく、80重量%以上含有するものがより好ましく、90~99重量%含有するものが特に好ましい。

飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニフアー重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Pol

ymers Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁)を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500～100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特公平4-69659号公報、特公平7-108928号公報、特開昭63-254149号公報、特開昭64-22904号公報、特開平1-197509号公報、特許第2539445号公報、特許第2873395号公報、特開平7-53882号公報などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒ

ドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル) ジメトキシメチルシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ビス(パーフルオロメチル) メチル、(メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどの(メタ) アクリル酸系モノマーがあげられる。前記(メタ) アクリル酸エステル系重合体では、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩などのスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシ

ルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどがあげられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性などから、スチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマーおよびメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用などの用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性などの物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーがさらに好ましい。一方、自動車用途などの耐油性などが要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体がさらに好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性（耐寒性）にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、さらには30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性などを改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸-2-メトキシエチルやアクリル酸-2-エトキシエチルなどを用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるの



で、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性などの物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。たとえば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性などの物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸-2-メトキシエチル（重量比で40～50／20～30／30～20）の共重合体があげられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、さらにはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式でたとえば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

（メタ）アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い（メタ）アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤、遷移金属錯体を触媒として（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲンなどを末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法

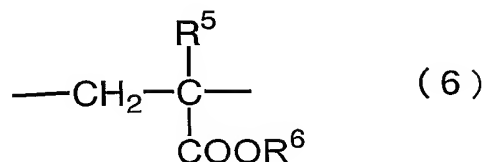
としてはたとえば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁などがあげられる。

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報などに、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報などに、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

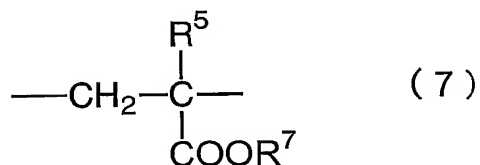
上記の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

これらの有機重合体（A）は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号公報、特開昭63-112642号公報、特開平6-172631号公報、特開平11-116763号公報などに提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式（6）：



(式中、 $R^5$ は水素原子またはメチル基、 $R^6$ は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(7)：



(式中、 $R^5$ は前記に同じ、 $R^7$ は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

前記一般式(6)の $R^6$ としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、 $R^6$ のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

前記一般式(7)の $R^7$ としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基などの炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 $R^7$ のアルキル基は $R^6$ の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の分子鎖は実質的に式(6)および式(7)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(6)および式(7)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(6)および式(7)の単量体単位の合計は、好ましくは70重量%以上である。

また式(6)の単量体単位と式(7)の単量体単位の存在比は、重量比

で 95 : 5 ~ 40 : 60 が好ましく、90 : 10 ~ 60 : 40 がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式 (6) および式 (7) 以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどに起因する単量体単位があげられる。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平 1-168764 号公報、特開 2000-186176 号公報などに提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

さらに、反応性ケイ素官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で (メタ) アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭 59-78223 号公報、特開昭 59-168014 号公報、特開昭 60-228516 号公報、特開昭 60-228517 号公報などの各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

本発明においてカルボン酸 (B) として、カルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸 (C) を使用することができる。このカルボン酸 (B) は、本発明の有機重合体 (A) に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、

いわゆるシラノール縮合触媒として機能するものである。カルボン酸（C）を用いることにより、硬化性組成物の速硬化性が得られる。

本発明におけるカルボン酸（B）は、カルボン酸だけに限定されず、カルボン酸無水物、エステル、アミド、ニトリル、塩化アシルなどの加水分解によってカルボン酸を生じるカルボン酸誘導体も含まれる。カルボン酸（B）としては、触媒活性の高さから特にカルボン酸が好ましい。

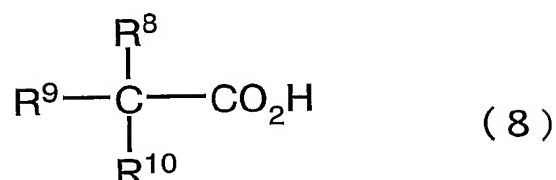
同様に、カルボン酸（C）は、カルボン酸だけに限定されず、カルボン酸無水物、エステル、アミド、ニトリル、塩化アシルなどの加水分解によってカルボン酸を生じるカルボン酸誘導体も含まれる。

通常、シラノール縮合触媒としては有機錫化合物、カルボン酸錫塩などのカルボン酸金属塩、アルコキシ金属などの金属触媒が使用される。これに対し本発明のカルボン酸（C）は本質的に金属を含有しない非金属触媒として作用し、環境への負荷が金属触媒に比べ低く、より安全性の高い触媒と言える。

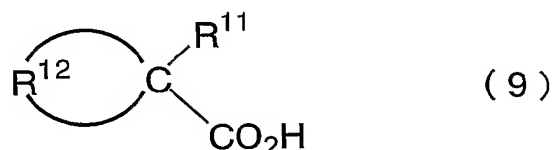
これまでも特開平5-117519号公報に、硬化触媒として、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素である2-エチルヘキサン酸などを使用した例が記載されているが、十分な硬化性を有するとは言い難かった。これに対し、本発明のカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸（C）は、該炭素原子が3級炭素や2級炭素であるカルボン酸に比べ著しく高い触媒活性を示す。すなわち本発明のカルボン酸（C）は、本質的に金属非含有の硬化触媒でありながら、実用的な硬化性を有する硬化性組成物を与える。

また、本発明のカルボン酸（C）は、復元率、耐久性、耐クリープ性、残留タック、埃付着性、汚染性の良好な硬化性組成物を与える。さらに、その他のカルボン酸を使用した場合に比べ、接着性にも優れる硬化性組成物を与える。

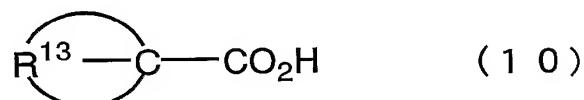
カルボン酸 (C) としては一般式 (8) :



(式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。) で表される鎖状カルボン酸、一般式 (9) :



(式中、 $\text{R}^{11}$ は置換または非置換の1価の有機基、 $\text{R}^{12}$ は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。) および一般式 (10) :



(式中、 $\text{R}^{13}$ は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。) で表される構造を含有する環状カルボン酸があげられる。

具体的に例示すると、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチ

ルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4, 4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 2]オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸、ポリメタクリル酸などがあげられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、もちろんこれらも使用できる。

特に有機重合体(A)との相溶性が良好である点から、モノカルボン酸がより好ましく、さらには鎖状モノカルボン酸がより好ましい。さらに入手が容易であることからピバル酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸などが特に好ましい。

また、カルボン酸(C)の融点が高い(結晶性が高い)と、取り扱いが困難となる(作業性が悪くなる)。従って、カルボン酸(C)の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

カルボン酸(C)の使用量としては、有機重合体(A)100重量部に対し、0.01～20重量部程度が好ましく、さらには0.5～10重量部程度が好ましい。カルボン酸(C)の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがある。また、接着性が低下する傾向がある。カルボン酸(C)の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなり、硬化不十分となることがある。

また、本発明では、カルボン酸(B)に加え、カルボン酸金属塩を含有

しても良い。カルボン酸金属塩は、有機重合体（A）に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能するものであり、他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性を高めることができ、速硬化性、貯蔵安定性を改善することができる。

カルボン酸金属塩としては、カルボン酸錫、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタン、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸亜鉛、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ニオブ、カルボン酸鉛、カルボン酸バリウム、カルボン酸ハフニウムまたはカルボン酸セリウムが、触媒活性が高いことから好ましい。なかでも、カルボン酸錫、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタン、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸亜鉛、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ニオブが、環境への悪影響が少ない点で好ましい。

さらにはカルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄、カルボン酸ジルコニウムが、硬化性組成物の速硬化性が得られる点で、より好ましい。特にカルボン酸錫が、硬化性組成物の速硬化性、接着性、還元率が優れているという点で、好ましく、2価のカルボン酸錫が最も好ましい。

また、カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸としては、カルボニル炭素を含めた炭素数が2～40の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用され、入手性の点から炭素数2～20の炭化水素系のカルボン酸が特に好適に使用され得る。

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、



エナント酸、カプリル酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、バルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリニン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルピン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-

ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリュール酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体などがあげられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、などがあげられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸などのトリカルボン酸などがあげられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、などがあげられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸があげられる。

特に入手が容易で安価であり、有機重合体（A）との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。

前記カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸の融点が高い（結晶性が高い）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩もまた同様に融点

が高くなり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。従って、前記カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

また、前記カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸の炭素数が大きい（分子量が大きい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい（分子量が小さい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした（薄層）条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。

カルボン酸金属塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸の金属塩であることが好ましく、モノカルボン酸の金属塩であることがより好ましい。

また、前記カルボン酸金属塩は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素であるカルボン酸金属塩（2-エチルヘキサン酸錫など）や4級炭素であるカルボン酸金属塩（ネオデカン酸錫、ピバル酸錫など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩が特に好ましい。また、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩は、その他のカルボン酸金属塩に比べ、硬化性組成物の接着性にも優れる。具体的にはネオデカン酸錫、パーサチック酸錫、2,2-ジメチルオクタン酸錫、2-エチル

ー 2, 5-ジメチルヘキサン酸錫が特に好ましい。また、前記の各カルボン酸金属塩は、単独で使用する以外に、2 種以上を組み合わせ使用することができる。

また、本発明では、カルボン酸（B）として、カルボニル基に隣接する炭素原子が4 級炭素であるカルボン酸（C）が硬化性組成物に含まれない場合であっても、（D）カルボニル基に隣接する炭素原子が4 級炭素であるカルボン酸と原子量 208 以下の金属原子の塩であるカルボン酸金属塩を含有することで、有機重合体（A）の硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性を向上させるだけでなく、耐水接着性や高温高湿条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面耐候性、耐熱性、ガラス耐候接着性、コンクリート接着性を向上させることができる。金属原子の原子量は、6～200 が好ましく、39～185 がより好ましく、さらには120 以下が好ましい。金属原子の原子量が208 より大きい場合は、良好な接着性接着性が得られない。

カルボン酸金属塩（D）を形成する、カルボニル基に隣接する炭素原子が4 級炭素であるカルボン酸としては、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4, 4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シク

ロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビシクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-1-カルボン酸、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸、ポリメタクリル酸があげられる。

カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸と原子量208以下の金属原子の塩としては、カルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ハフニウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウム、カルボン酸亜鉛、カルボン酸ニオブなどがあげられる。

カルボン酸金属塩(D)としては、硬化性組成物の接着性に優れる点で、ネオデカン酸錫、バーサチック酸錫、2, 2-ジメチルオクタン酸錫、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸錫が特に好ましい。

カルボン酸金属塩(D)の使用量としては、有機重合体(A)100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、さらには0.5~10重量部程度が好ましい。カルボン酸金属塩(D)の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、カルボン酸金属塩(D)の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性が悪くなる傾向がある。

本発明のカルボン酸(B)は、本発明の硬化性組成物の硬化活性を向上させる効果がある。また、本発明のカルボン酸金属塩(D)を硬化触媒として使用した場合、貯蔵後に硬化性が低下してしまう場合があるが、カル

ボン酸（B）を添加することにより、貯蔵後の硬化性の低下を抑えられる。

カルボン酸（B）には、カルボン酸だけでなく、カルボン酸誘導体も含まれる。カルボン酸誘導体とは、カルボン酸無水物、エステル、塩化アシル、ニトリル、アミドなどの加水分解によってカルボン酸を生じる化合物のことで、前述の各カルボン酸の各種誘導体を使用できる。

カルボン酸（B）としては、硬化活性向上効果の高さから特にカルボン酸が好ましい。

カルボン酸（B）としては、前記カルボン酸金属塩の酸基を有する各種カルボン酸と同様の化合物を例示することができる。

前記カルボン酸（B）は、前記カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸と同様に、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。また、カルボン酸の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。さらに、前記カルボン酸は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素であるカルボン酸（2-エチルヘキサン酸など）や4級炭素であるカルボン酸（ネオデカン酸、ピバル酸など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

入手性、硬化性、作業性の点から、カルボン酸（B）としては、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

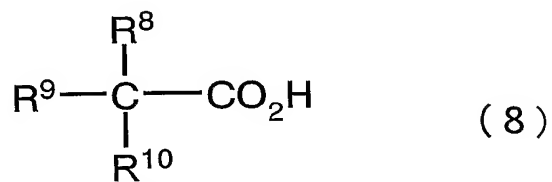
カルボン酸（B）を用いることで、有機重合体（A）の硬化物の復元性、耐久性、耐クリープ性および、耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面耐候性、耐熱性、ガラス耐候接着性、コンクリート接着性などに対しても効果がある。

カルボン酸（B）の使用量としては、有機重合体（A）100重量部に  
対し、0.01～20重量部程度が好ましく、さらには0.5～10重量  
部程度が好ましい。カルボン酸（B）の配合量がこの範囲を下回ると硬化  
速度が遅くなることがあり、また貯蔵後に触媒活性が低下することがある。  
一方、カルボン酸金属塩（D）の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が  
短くなり過ぎて作業性が悪くなることがある。また、カルボン酸（B）の  
モル量がカルボン酸金属塩（D）のモル量を上回ると接着性が低下する場  
合があるため、カルボン酸金属塩（D）のモル量より少ないモル量のカル  
ボン酸（B）を使用することが特に好ましい。

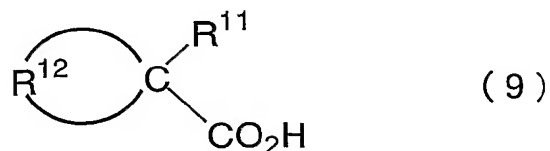
また、前記カルボン酸（B）は、単独で使用する以外に、2種以上を組  
み合わせて使用することができる。

なお、本発明の硬化性組成物においては、カルボン酸（B）およびカル  
ボン酸金属塩（D）を含有していればよいが、必要により、カルボン酸（  
B）として、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン  
酸（C）を使用してもよい。

カルボン酸（C）としては、前記のとおり、一般式（8）：



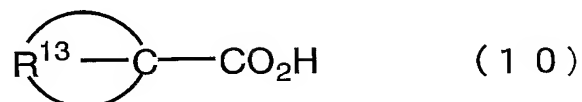
（式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立した置換または非置換の1  
価の有機基であり、カルボキシ基を含んでいてもよい。）で表される鎖  
状カルボン酸、一般式（9）：



（式中、 $\text{R}^{11}$ は置換または非置換の1価の有機基、 $\text{R}^{12}$ は置換または非

置換の 2 価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。

) または一般式 (10) :



(式中、 $\text{R}^{13}$ は置換または非置換の 3 価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。) で表される構造を含有する環状カルボン酸があげられる。

また、このようなカルボン酸の炭素数は 5 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 18 であることがより好ましく、8 ~ 12 であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲より多くなると固状になりやすく有機重合体 (A) との相溶が困難となり活性が得られなくなる傾向がある。一方、炭素数が少ないと揮発性が高くなり、臭気が増す傾向がある。入手性、硬化性、作業性の点からカルボン酸 (C) としてはネオデカン酸、パーサチック酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸が最も好ましい。

より速硬化性が得られやすいことから、カルボン酸金属塩 (D) だけでなく、カルボン酸 (B) として、カルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸 (C) を用いることが好ましく、さらには、カルボン酸金属塩 (D) とカルボン酸 (C) の酸基が同じ構造であることが特に好ましい。

カルボン酸金属塩 (D) およびカルボン酸 (B) またはカルボン酸 (C) のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒としてアミン化合物 (E) を添加することができる。

アミン化合物 (E) の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミ



ン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族第一級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミンなどの脂肪族第二級アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミンなどの脂肪族第三級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミンなどの芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）、1, 5-ジアザビシクロ（4, 3, 0）ノネン-5（DBN）などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

これらアミン化合物（E）としては、アミン化合物（E）の構造や有機重合体（A）との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる有機重合体（A）の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。たとえば、有機重合体（A）としてポリオキシアルキレン系重合体を用いる

場合は、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミンなどの第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基を有するアミン化合物が好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、Sなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。このようなアミン化合物(E)としては、上記のその他のアミン類に例示されたものなどがあげられる。その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物(E)としては、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-(1-ピペラジニル)プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミンなどがあげられる。中でも3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。3-ジエチルアミノプロピルアミンは接着性、作業性、貯蔵安定性も良好な硬化性組成物を与えることから、特に好ましい。また、有機重合体(A)としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

アミン化合物(E)の配合量は、有機重合体(A) 100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、さらに0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物(E)の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物(E)の配合量が20重量部を越えると、ポ

ットライフが短くなり過ぎて、作業性が悪くなる傾向がある。また、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。

本発明の組成物には、(F) 分子内に反応性ケイ素基およびその他の反応性基を含有する化合物（以下、化合物 (F) という）を添加することができる。ここでいう反応性ケイ素基としては有機重合体 (A) が有する反応性ケイ素基の説明と同様のものがあげられる。その他の反応性基としてはそれぞれ置換または非置換のアミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、アルコキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。分子内に反応性ケイ素基およびその他の反応性基を含有する化合物はいわゆるシランカップリング剤のことで、接着性付与剤として作用する。シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -(2-(2-アミノエチル) アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(6-アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラ

ン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロプロピルトリメトキシシランなどのハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレートシラン類などをあげることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステルなどもシランカップリング剤として用いることができる。また、以上のシランカップリング剤の反応物も化合物(F)として使用できる。また、化合物(F)は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上を

混合して使用してもよい。

本発明に用いる化合物（F）は、通常、有機重合体（A）100重量部に対して、0.01～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物に添加される化合物（F）の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

上記シランカップリング剤以外の接着性付与剤の具体例としては、特に限定されないが、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどがあげられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

硬化触媒として、カルボン酸金属塩を使用するが、本発明の効果を低下させない程度に他の硬化触媒を併用することもできる。具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、ビス（アセチルアセトナート）ジイソプロポキシチタンなどのチタン化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ビス（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ビス（メチルマレエート）、ジブチル錫ビス（エチルマレエート）、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジブチル錫ビス（トリデ

シルマレエート)、ジブチル錫ビス(ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキシサイド、ジブチル錫ビス(ノニルフェノキシサイド)、ジブチル錫オキシサイド、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセトナート)、ジブチル錫オキシサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキシサイドとフタル酸エステルとの反応物などの4価の有機錫化合物;アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類;ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などのジルコニウム化合物類があげられる。これらの硬化触媒を併用させることにより、触媒活性が高くなり、深部硬化性、薄層硬化性、接着性などが改善される。しかしながら、有機錫化合物は添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性が低下する。

また、本発明の組成物には、シリケートを用いることができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の有機重合体(A)の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。またさらに、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用できる。シリケートを使用する場合、その使用量は有機重合体(A) 100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。

シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テ

トラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン（テトラアルキルシリケート）、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものをを用いることができる。このような縮合物としては、たとえば、メチルシリケート 51、エチルシリケート 40（いずれもコルコート（株）製）などがあげられる。

本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤などがあげられる。充填剤を使用する場合、その使用量は有機重合体（A）100重量部に対して1～250重量部、好ましくは10～200重量部である。

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒ

ユームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、有機重合体（A）100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、有機重合体（A）100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は0.5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は0.1 mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5～300  $\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や



外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1 mm以上、好ましくは0.1～5.0 mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

直径は0.1 mm以上、好ましくは0.1～5.0 mm程度であり、外壁の材質、模様などに合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2 mm～5.0 mm程度や0.5 mm～5.0 mm程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の1/10～1/5程度の薄さ（0.01～1.00 mm程度）とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物などの組成物100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様などによって、適当に選定される。

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカなどの天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナなどの無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様などに合わせて、適当な色

に着色される。

好ましい仕上げ方法などは特開平 9 - 5 3 0 6 3 号公報に記載されている。

また、同様の目的でバルーン（好ましくは平均粒径が 0.1 mm 以上のもの）を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平 1 0 - 2 5 1 6 1 8 号公報に記載されているように次の通りである。

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工しないしコーティングしたものをを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものをを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が 0.1 mm 以上であることが好ましい。0.2 mm ~ 5.0 mm 程度や 0.5 mm ~ 5.0 mm 程度のものも使用可能である。0.1 mm 未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざ

らつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1 mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25 vol %の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5 vol %未満であるとざらつき感がなく、また25 vol %を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22 vol %である。

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。

バルーン的具体例は特開平2-129262号公報、特開平4-8788号公報、特開平4-173867号公報、特開平5-1225号公報、特開平7-113073号公報、特開平9-53063号公報、特開平10-251618号公報、特開2000-154368号公報、特開2001-164237号公報、WO97/05201号パンフレットなどの各公報に記載されている。

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1 mm～1 mm、さらには0.2～0.5 mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタ

ン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴムなどをあげることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

本発明の組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス（２－エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシルなどの非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチルなどの脂肪族エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、などの炭化水素系油；プロセスオイル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類をあげることができる。

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持する。さらに、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどのポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの２塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピ

レングリコールなどの2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体などのポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- $\alpha$ -メチルスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

これらの高分子可塑剤のうちで、有機重合体（A）と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、耐候性、表面硬化性および深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および／またはメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500～15000であるが、より好ましくは800～10000であり、さらに好ましくは1000～8000、特に好ましくは1000～5000である。最も好ましくは1000～3000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキド塗装

性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。

数平均分子量はビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) GPC法 (ポリスチレン換算) で測定される。

また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有しないものでよいが、反応性ケイ素基を有してもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子あたり平均して1個以下、さらには0.8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は有機重合体(A)より低いことが必要である。

可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤の使用量は、有機重合体(A) 100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現なくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、たとえば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシランなどの

アルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類などがあげられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの $R_3SiOH$ を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの $R_3SiOH$ を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの $R_3SiOH$ を生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

物性調整剤は有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、たとえば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウムなどの金属石鹸類などがあげられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。

本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物およびそれらの混合物などが例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビス(2-エチルヘキシル)-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカーボキシレート(E-P S)、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレートなどがあげられる。これらのなかではE-P Sが特に好ましい。エポキシ化合物は有機重合体(A) 100重量部に対して0.5~



50重量部の範囲で使用するのがよい。

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂などが使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系またはメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマーあるいはそれなどの混合物であって、プロピレン（またはブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの単量体または分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、たとえば特殊アクリレート（2官能）のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, および（多官能）のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい（以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。）。

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド

基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独または混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は有機重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。また、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤー

を併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウムなどの金属塩や、アミン化合物などが例示される。酸素硬化性物質の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのよい。

本発明の組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARK LA-57，MARK LA-62，MARK LA-67，MARK LA-63，MARK LA-68（以上いずれもアデカアールガス化学株式会社製）；サノールLS-770，サノールLS-765，サノールLS-292，サノールLS-2626，サノールLS-1114，サノールLS-744（以上いずれも三共株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。

本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物などが例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。

本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARKLA-57，LA-62，LA-67，LA-63（以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製）；サノールLS-765，LS-292，LS-2626，LS-1114，LS-744（以上いずれも三共株式会社製）などの光安定剤が例示できる。

本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換トリル系および金属キレート系化合物などが例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と有機重合体(A)の使用割合は、重量比で有機重合体(A)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。有機重合体(A)/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがなくなり、有機重合体(A)/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、有機系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、

たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂 100 重量部に対して有機重合体（A）を 1～100 重量部、さらに好ましくは 5～100 重量部使用するのがよい。一方、有機重合体（A）の硬化物の強度を改善する場合には、有機重合体（A） 100 重量部に対してエポキシ樹脂を 1～200 重量部、さらに好ましくは 5～100 重量部使用するのがよい。

エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、たとえば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテルなどの一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、および、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸などのような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウムまたはジルコニウムのジケトン錯化合物などの化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂 100 重量部に対し、0.1～300 重量部の範囲である。

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミン

は、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアalkylene系ポリアミン； $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、ア

セト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなどの $\beta$ -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂 100 重量部に対し、1～100 重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物または硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号公報、特公平7-108928号公報、特開昭63-254149号公報、特開昭64-22904号公報、特開2001-72854号公報の各公報などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水などの成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、ま



た配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；*n*-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲が好ましい。

本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、たとえば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。

本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

本発明の硬化性組成物は、1液型硬化性組成物として用いることができ、1液型硬化性組成物は、作業性の点で好ましい。

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などの

シーラント、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。また、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弾性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボードなどの外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤などの様々な用途に利用可能である。さらに、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、復元性、耐久性および耐クリープ性に優れることから、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、として用いた場合に特に好ましい。

つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 合成例 1

分子量約 3, 000 のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 26, 000（送液システムとして東ソー製

HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル末端ポリプロピレングリオール100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液にさらに水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約26,000の3官能ポリプロピレンオキシドを得た。

1Lオートクレーブに上記で得たアリル末端3官能ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のキシレン溶液)30 $\mu$ lを加えた後、ジメトキシメチルシラン7.0gを滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-1)を得た。得られた重合体(A-1)の数平均分子量は約26,000であった。また、<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl<sub>3</sub>溶媒中で測定)により以下の方法にてシリル基導入率を測定した。ヒドロシリル化反応前の前記アリル末端3官能ポリプロピレンオキシドのポリプロピレンオキシド主鎖のCH<sub>3</sub>基(1.2ppm付近)のピーク積分値に対する、アリル末端プロトン(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-:5.1ppm付近)のピーク積分値の相対値:①と、ヒドロシリル化反応後のシリル末端ポリプロ

ピレンオキシド (A-1) のポリプロピレンオキシド主鎖の  $\text{CH}_3$  基 (1.2 ppm 付近) のピーク積分値に対する、末端シリル基のシリコン原子に結合したメチレン基のプロトン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ : 0.6 ppm 付近) のピーク積分値の相対値: ②から、シリル基導入率 (②/①) は 78% であった。

#### 合成例 2

数平均分子量が 3,000 のポリオキシプロピレングリコール 500 g に水酸化ナトリウム 40 g を加え、60℃ で 13 時間反応させた後、ブロモクロルメタン 11.7 g を添加し、60℃ で 10 時間反応させた。得られた重合体の  $M_w/M_n$  は 2.1 であり、粘度は 160 ポイズであった。続いて、上記重合体に塩化アリル 8.5 g を加え 36 時間反応させた後、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した。この重合体 500 g に、塩化白金酸の触媒を添加した後、ジメトキシメチルシラン 7.5 g を加えて 80℃ で 4 時間反応させることにより、淡黄色の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-2) を得た。

#### 合成例 3

数平均分子量が 3,000 のポリオキシプロピレングリコール 420 g と数平均分子量が 3,000 のポリオキシプロピレントリオール 80 g の混合物に水酸化ナトリウム 40 g を加え、60℃ で 13 時間反応させた後、ブロモクロルメタン 19 g を添加し、60℃ で 10 時間反応させた。得られた重合体の  $M_w/M_n$  は 2.1 であり、粘度は 385 ポイズであった。続いて、上記重合体に塩化アリル 15 g を加え 36 時間反応させた後、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した。この重合体 500 g に、塩化白金酸の触媒を添加した後、ジメトキシメチルシラン 12 g を加えて 80℃ で 4 時間反応させることにより、淡黄色の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-3) を得た。

## 合成例 4

分子量約 2,000 のポリオキシプロピレンジオールと分子量約 3,000 のポリオキシプロピレントリオールの 1/1 (重量比) 混合物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 19,000 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 19,000 のポリプロピレンオキシドを得た。

得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液にさらに水 300 重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去し、精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (以下、アリルポリマー) を得た。得られたアリルポリマー 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3wt% のイソプロパノール溶液 150ppm を触媒として、メチルジメトキシシラン 1.35 重量部と 90℃ で 5 時間反応させ、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-4) を得た。

## 実施例 1、2、比較例 1

有機重合体 (A) として、合成例 1 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-1) を用い、表 1 に示す処方にしたがつて、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、表面改質剤、紫外線吸収剤、酸化

防止剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

次に、上記主剤にシラノール縮合触媒として各種カルボン酸（B）と、アミン化合物（E）としてラウリルアミンを計量し、スパチュラを使用して3分間攪拌、混合した。混合後、厚さ約5 mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた。この時間を硬化開始時間とし、1分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。さらに表面に指で軽く触れ、配合物が付着しなくなった時間をタックフリータイムとして測定を行った。

主剤・硬化触媒の組成、および皮張り時間、タックフリータイムの測定結果を表1に示す。

表 1

組成 (重量部)		実施例		比較例
		1	2	1
有機重合体 (A)	A-1	95	95	95
	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	60	60	60
充填材	ビスコライトR <sup>(1)</sup>	60	60	60
	ホワイトンSB <sup>(2)</sup>	20	20	20
可塑剤	DOP <sup>(3)</sup>	40	40	40
	サンノサイザーE-PS <sup>(4)</sup>	20	20	20
チクソ性付与剤	デイスパロン #305 <sup>(5)</sup>	3	3	3
	アロニックスM-309 <sup>(6)</sup>	3	3	3
表面改質剤	チヌピン327 <sup>(7)</sup>	1	1	1
紫外線吸収剤	イルガノックス1010 <sup>(8)</sup>	1	1	1
酸化防止剤	ピバール酸 <sup>(9)</sup>	3		
カルボン酸 (B)	カルボン酸 (C)			
	バーサチック10 <sup>(10)</sup>		3	
アミン化合物 (E)	2-エチルヘキサン酸			3
	ラウリルアミン	0.75	0.75	0.75
硬化時間	皮張り時間	82	83	130
	タックフリータイム	86	85	133

- (1) : 膠質炭酸カルシウム  
 (2) : 重質炭酸カルシウム  
 (3) : フタル酸ジ2-エチルヘキシル  
 (4) : エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル  
 (5) : 水添ひまし油  
 (6) : トリメチロールプロパントリアクリレート  
 (7) : 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール  
 (8) : ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]  
 (9) : ネオペンタン酸  
 (10) : ネオデカン酸

表 1 に示す通り、シラノール縮合触媒としてカルボニル基に隣接する炭素原子が 3 級炭素のカルボン酸である 2-エチルヘキサン酸を用いた比較例 1 と比べて、実施例 1, 2 のカルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸を用いた場合には、優れた硬化性を示した。

実施例 3、4、比較例 2、3

有機重合体 (A) として、合成例 2 および合成例 3 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-2, A-3) を用い、表 2 に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

次に、上記主剤に脱水剤、接着付与剤およびシラノール縮合触媒として各種カルボン酸を計量し、さらにアミン化合物 (E) としてラウリルアミンを併用し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。混合後、厚さ約 5 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状にして皮張り時間およびタックフリータイムを測定した。



表 2

組成(重量部)			実施例		比較例	
有機重合体(A)	A-2		3	4	2	3
	A-3		60	60	60	60
			40	40	40	40
	充填材	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	120	120	120	120
	酸化チタン	タイペークR-820	20	20	20	20
	可塑剤	DIDP <sup>(2)</sup>	55	55	55	55
	タレ防止剤	デイスパロン# 6500 <sup>(3)</sup>	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	チスビン327 <sup>(4)</sup>	1	1	1	1
	光安定剤	サノールLS-770 <sup>(5)</sup>	1	1	1	1
	脱水剤	A-171 <sup>(6)</sup>	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120 <sup>(7)</sup>	3	3	3	3	
カルボン酸(B)	カルボン酸(C)	3	6			
アミン化合物(E)				3	6	
			0.75	1.5	0.75	1.5
			3:50	1:32	>8:00	3:50
硬化時間		4:01	1:37	>8:00	4:04	

(2)：フタル酸ジイソデシル

(1)：膠質炭酸カルシウム

(3)：脂肪酸アマイドワックス

(4)：2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(5)：ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(6)：トリメトキシベンジルシラン

(7)：H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>

(8)：ネオペンタン酸

(9)：ネオデカン酸

表2に示す通り、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素のカルボン酸であるバーサチック10を3部添加した実施例3は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素のカルボン酸である2-エチルヘキサン酸を用いた比較例2よりも良好な硬化性を示し、さらに添加量を2倍にすることで、より実用的な硬化時間が得られた(実施例4)。

#### 実施例5、比較例4、5

有機重合体(A)として、合成例4で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-4)を用い、表3に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤および硬化触媒としてカルボン酸、有機錫化合物、アミン化合物(E)をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて混合し、1液型硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。

作成した各1液型硬化性組成物を用いて、以下の要領で各種物性を調べた。

#### (硬化性試験)

カートリッジから各硬化性組成物を押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。1分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。

#### (復元率)

厚さ3mmのシート状型枠に各硬化性組成物を充填し、表面を平面状に整えて、23℃×3日+50℃×4日の養生後、ダンベル型枠で打ち抜きダンベル型硬化物を得た。ダンベル片のくびれ部分に間隔20mmの標線を記した。標線間20mmが40mmになるように、100%伸び状態で60℃恒温条件下に固定した。24時間後に固定を解除し23℃恒温室に静置し、1時間後の復元率を測定した。結果を表3に示す。

(接着性試験)

カートリッジから各硬化性組成物を表 3 に示す各種被着体に密着するように押し出し、23℃×7日養生した後、90度ハンドピール試験を行った。それぞれ硬化物の破壊状態を観察し、凝集破壊率を(CF率)を調べた。表中、CF率100%を◎、CF率50%以上を○、CF率50%未満を△、100%界面剥離したものを×と表記する。結果を表 3 に示す。

表 3

組成 (重量部)		実施例	比較例
		5	4 5
有機重合体(A)	A-4	100	100 100
充填材	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	120	120 120
酸化チタン	タイペークR-820	20	20 20
可塑剤	DIDP <sup>(2)</sup>	55	55 55
タレ防止剤	デイスパロン# 6500 <sup>(3)</sup>	2	2 2
紫外線吸収剤	チヌビン327 <sup>(4)</sup>	1	1 1
光安定剤	サノールLS-770 <sup>(5)</sup>	1	1 1
脱水剤	A-171 <sup>(6)</sup>	2	2 2
接着付与剤	A-1120 <sup>(7)</sup>	3	3 3
カルボン酸(B)	カルボン酸(C)	2.5	
アミン化合物(E)	2-エチルヘキサン酸	1	1 1
有機錫化合物	DEAPA <sup>(9)</sup>		
硬化性	ネオスタンU-220 <sup>(10)</sup>	88	225 22
接着性	皮張り時間	◎	◎ ◎
	90度ハンドピール	◎	× ◎
		◎	△ ◎
		○	× ○
	FRP	○	△ ◎
復元率		63	64 26

- (1): 膠質炭酸カルシウム  
 (2): フタル酸ジイソデシル  
 (3): 脂肪酸アマイドワックス  
 (4): 2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール  
 (5): ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート  
 (6): トリメトキシビニルシラン  
 (7):  $H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OMe)_3$   
 (8): ネオデカン酸  
 (9): 3-ジエチルアミノプロピルアミン  
 (10): ジブチルスズ(IV)ビスアセチルアセトナート金属(Sn)含有量: 27.5%

表 3 に示すように、シラノール縮合触媒としてカルボン酸（C）を用いた場合、比較例 4 の 2-エチルヘキサン酸を用いた場合に比べ、優れた硬化性が得られた。また、接着性も良好であった。

比較例 5 に示すように、シラノール縮合触媒として有機錫化合物であるネオスタン U-220 を用いた場合には復元率が悪い。それに対し、実施例 5 および比較例 4 のようにカルボン酸を用いた場合には、良好な復元率を示した。

実施例 6～8、比較例 6、7

有機重合体（A）として、合成例 4 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A-4）を用い、表 4 に示す処方にしたがって、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、表面改質剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

次に、上記主剤に対して、シラノール縮合触媒として、表 4 に示すように、カルボン酸金属塩、カルボン酸（B）、アミン化合物（E）を計量し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。混合後、厚さ約 5 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた。この時間を硬化開始時間とし、1 分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。

主剤・硬化触媒の組成、および皮張り時間の測定結果を表 4 に示す。

表 4

組成(重量部)		実施例			比較例		
		6	7	8	6	7	
有機重合体(A)	A-4						
	充填材	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	100	100	100	100	100
	酸化チタン	タイペーグR-820	120	120	120	120	120
	可塑剤	DIDP <sup>(2)</sup>	20	20	20	20	20
			55	55	55	55	55
	タレ防止剤	デイスパロン# 6500 <sup>(3)</sup>	2	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	チヌビン327 <sup>(4)</sup>	1	1	1	1	1
	光安定剤	サノールLS-770 <sup>(5)</sup>	1	1	1	1	1
	カルボン酸金属塩	ネオスタンU-50 <sup>(6)</sup>	3.4	3.4			3.4
		ネオスタンU-28 <sup>(7)</sup>			3	3	
カルボン酸(B)	バーサチック10 <sup>(8)</sup>	1.2		1.2			
	2-エチルヘキサン酸		1		1		
アミン化合物(E)	テウリルアミン	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
硬化時間	皮張り時間	60	75	92	120	103	

(1): 膠質炭酸カルシウム

(3): 脂肪酸アマイドワックス

(4): 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(5): ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(6): ネオデカン酸スズ(II)金属(Sn)含有量: 22~24%

(7): 2-エチルヘキサン酸スズ(II)金属(Sn)含有量: 28%

(8): ネオデカン酸

(2): フタル酸ジイソデシル

表4に示す通り、シラノール縮合触媒として、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素のカルボン酸金属塩であるネオスタンU-28、および、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級のカルボン酸である2-エチルヘキサン酸を用いた比較例6と比べて、実施例6、7、8のように、カルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸、およびカルボン酸(B)のうち、少なくとも一方が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸である方が皮張り時間が早くなった。また、比較例7のように、カルボン酸金属塩(D)のみで、カルボン酸(B)を使用しない場合は、硬化性が低下した。

#### 実施例9～11、比較例8

有機重合体(A)として、合成例4で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-4)を用い、表5に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤および硬化触媒としてカルボン酸(B)、カルボン酸金属塩(D)、アミン化合物(E)および有機錫触媒をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて1液硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。

カートリッジから各硬化性組成物を押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状にして皮張り時間を測定した。

また、厚さ3mmのダンベル型硬化物を作成し、硬化物を100%伸び状態で60℃恒温条件下に固定した。24時間後に固定を解除し23℃恒温室に静置し、1時間後の復元率を測定した。結果を表5に示す。表中、復元率が60%以上を○、30%以上60%未満を△、30%未満を×と表記した。

表 5

組成(重量部)		実施例			比較例		
		9	10	11	8	5	
有機重合体(A)	A-4	100	100	100	100	100	100
充填材	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	120	120	120	120	120	120
酸化チタン	タイペークR-820	20	20	20	20	20	20
可塑剤	DIDP <sup>(2)</sup>	55	55	55	55	55	55
タレ防止剤	デイスパロン#6500 <sup>(3)</sup>	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チヌピン327 <sup>(4)</sup>	1	1	1	1	1	1
光安定剤	サノールLS-770 <sup>(5)</sup>	1	1	1	1	1	1
脱水剤	A-171 <sup>(6)</sup>	2	2	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120 <sup>(7)</sup>	3	3	3	3	3	3
カルボン酸金属塩(D)	ネオスタンU-50 <sup>(8)</sup>	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	
カルボン酸(B)	バーサチック10 <sup>(9)</sup>	1	1.2				
	2-エチルヘキサン酸			1			
アミン化合物(E)	ラウリルアミン	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
有機スズ	ネオスタンU-220 <sup>(10)</sup>						2
硬化時間	皮張り時間	76	62	91	103	22	
復元率	(%)	○	○	○	○	○	×

- (1): 膠質炭酸カルシウム (2): フタル酸ジイソデシル (3): 脂肪酸アマイドワックス  
 (4): 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール  
 (5): ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート  
 (6): トリメチルシロキシラン  
 (7): H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>  
 (8): ネオデカン酸スズ(I I) 金属(Sn) 含有量: 2.2~2.4% (9): ネオデカン酸  
 (10): ジブチルスズ(I V) ビスアセチルアセトナート金属(Sn) 含有量: 2.7.5%



表5に示すように、カルボン酸金属塩(D)としてカルボン酸錫塩を単独で用いるよりも(比較例8)、カルボン酸(B)を併用した方が良好な硬化性を示した(実施例9~11)。特に、実施例9および10のように、カルボン酸(C)を用いると硬化性の向上効果が大きかった。

また、有機錫を用いた場合(比較例5)には還元率が悪いのに対し、実施例9~11のようにカルボン酸(B)および、カルボン酸金属塩としてカルボン酸錫塩を用い、かつ、カルボン酸(B)および/またはカルボン酸金属塩のカルボニル基に隣接する炭素が4級炭素である場合には、還元率を維持しつつ硬化性を向上できることがわかった。

実施例12~14、比較例9、10

有機重合体(A)として、合成例4で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-4)を用い、表6に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤、架橋剤、硬化触媒としてカルボン酸(B)、カルボン酸金属塩(D)またはアミン化合物(E)および有機錫触媒をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて1液硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。

作成した各1液型硬化性組成物を用いて、以下の要領で各種物性を調べた。

#### (硬化性試験)

カートリッジから各硬化性組成物を押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。1分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。皮張り時間は1液カートリッジを作成してから23℃×7日貯蔵後(初期)、50℃×7日貯蔵後および50℃×4週間貯蔵後にそれぞれ測定し、貯蔵後の硬化時間の変化を

調べた。結果を表 6 に示す。表中、貯蔵後の硬化時間の遅延率（50℃4 週間貯蔵後の皮張り時間／初期の皮張り時間）が 1.5 未満を○、1.5 以上を×とした。

（硬化物の引張物性）

厚さ 3 mm のシート状型枠に各硬化性組成物を充填し、表面を整えて、23℃×3 日＋50℃×4 日の養生後、ダンベル型枠で打ち抜き、ダンベル型硬化物を作成した。このダンベル片を用いて、引張速度 200 mm／分で引張試験を行い、M50：50％引張モジュラス（MPa）、Tb：破断時強度（MPa）、Eb：破断時伸び（％）を測定した。結果を表 6 に示す。

（復元率）

上記と同様に作成したダンベル片に、間隔 20 mm の標線を記した。標線間 20 mm が 40 mm になるように、100％伸び状態で 60℃恒温条件下に固定した。24 時間後に固定を解除し 23℃恒温室に静置し、1 時間後の復元率を測定した。結果を表 6 に示す。

（クリープ測定）

上記と同様にしてダンベル型硬化物を作成し、ダンベル片の一端を 60℃オープン中で固定し、ダンベル片を吊り下げた。吊り下げたダンベル片の下端に、この硬化物の上記引張物性測定にて得られた M50 値の 0.4 倍の荷重を掛けた。荷重を掛けた直後と 200 時間後の標線間距離の変位差を測定した。変位差が小さい方が耐クリープ性に優れていることを表す。結果を表 6 に示す。

表 6

			実施例			比較例		
			12	13	14	9	10	
有機重合体(A)		A-4						
充填材	白艶華CCR <sup>(1)</sup>	白石工業(株)	100	100	100	100	100	100
	タイペークR-820	石原産業(株)	120	120	120	120	120	120
	DIDP <sup>(2)</sup>	協和発酵(株)	20	20	20	20	20	20
	アクトコールP23 <sup>(3)</sup>	武田薬品工業(株)	30	30		30	30	30
	デイスパロン# 6500 <sup>(4)</sup>	楠本化成(株)	2	2	2	2	2	2
	チヌビン327 <sup>(5)</sup>	チバガイギー(株)	1	1	1	1	1	1
	サノールLS-770 <sup>(6)</sup>	三共(株)	1	1	1	1	1	1
	A-171 <sup>(7)</sup>	日本ユニカー(株)	2	2	2	2	2	2
	A-1120 <sup>(8)</sup>	日本ユニカー(株)	5	5	5	5	5	3
	メチルシリケート51 <sup>(9)</sup>	コルコート(株)	2	2	2	2	2	2
架橋剤	ネオスタンU-50 <sup>(10)</sup>	日東化成(株)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	
	バーサチック10 <sup>(11)</sup>	ジャパンエポキシレジン(株)	1	1	1	1		
	ラウリルアミン	和光純薬工業(株)	0.75		0.75	0.75		
	DEAPA <sup>(12)</sup>	広栄化学工業(株)		0.53				2
	ネオスタンU-220 <sup>(13)</sup>	日東化成(株)						
	硬化時間	初期	93	67	78	106	30	
		50℃1週間貯蔵後	91	62	80	170	23	
		50℃4週間貯蔵後	110	96	63	210	30	
	貯蔵安定性	硬化遅延	○	○	○	×	○	
		50%引張モジュラス	0.83	0.88	0.80	0.75	0.73	
破断時強度		2.86	2.75	2.44	3.03	2.6		
復元率	破断時伸び	437	380	385	536	432		
		70	71	68	72	29		
	変位差	3	3	3	3	30		

- (1) : 膠質炭酸カルシウム
- (2) : フタル酸ジイソデシル
- (3) : PPG3000
- (4) : 脂肪酸アミドワックス
- (5) : 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- (6) : ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート
- (7) : トリメトキシビニルシラン
- (8) :  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$
- (9) : テトラメトキシシランの縮合体 (Si 含有量 51%)
- (10) : ネオデカン酸スズ (II) 金属 (Sn) 含有量 : 22~24%
- (11) : ネオデカン酸
- (12) : 3-ジエチルアミノプロピルアミン
- (13) : ジブチルスズ (IV) ビスアセチルアセトナート金属 (Sn) 含有量 : 27.5%

表6の比較例10に示すように、シラノール縮合触媒として有機4価錫であるネオスタンU-220を用いた場合には復元率および耐クリープ性が悪い。それに対し、実施例12~14および比較例9に示すように、2価のカルボン酸錫塩であるネオスタンU-50を用いれば、復元率および耐クリープ性は優れた結果を示した。さらに、比較例9のように、2価錫のみで酸を添加しない場合には貯蔵後に触媒活性が低下し、硬化時間が遅くなるのに対し、実施例12~14のように酸を添加すると、貯蔵後の硬化遅延がかなり抑えられた。アミン化合物(E)としてDEAPA(3-ジエチルアミノプロピルアミン)を使用すると、ラウリルアミンを使用した場合に比べ、硬化性が向上した。さらに可塑剤をPPG3000としたものは、DIDPを用いた場合に比べ若干硬化性が向上し、貯蔵後の硬化遅延は見られなかった。

実施例15、比較例11

有機重合体（A）として、合成例 4 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A-4）を用い、表 7 に示す処方にしたがって、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、表面改質剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。次に、上記主剤に脱水剤、接着性付与剤および、シラノール縮合触媒としてカルボン酸（C）、カルボン酸金属塩および、アミン化合物（E）を計量し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。

（硬化性試験）

混合後、厚さ約 5 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた。この時間を硬化開始時間とし、1 分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。

（接着性試験）

上記のように混練した配合物をヘラで薄く延ばしながら脱泡し、接着基材上に密着するように乗せ形を整えた。23℃×7 日＋50℃×3 日の養生後、90 度ハンドピール試験を行った。それぞれ硬化物の破壊状態を観察し、凝集破壊率（CF 率）を調べた。表中、CF 率 100% を◎、50% 以上を○、50% 未満を△、100% 界面剥離したものを×と表記する。結果を表 7 に示す。

表 7

組成(重量部)		実施例	比較例
有機重合体(A)		15	11
充填材		100	100
酸化チタン		120	120
可塑剤		20	20
タレ防止剤		55	55
紫外線吸収剤		2	2
光安定剤		1	1
脱水剤		1	1
接着付与剤		2	2
カルボン酸(C)		3	3
カルボン酸金属塩		0.2	0.2
アミン化合物(E)		3.2	
硬化時間		0.5	0.5
皮張り時間		34	60
接着性		◎	◎
90度ハンドピール		◎	×
		◎	×

- (1): 膠質炭酸カルシウム (2): フタル酸ジイソデシル (3): 脂肪酸アマイドワックス  
 (4): 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール  
 (5): ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート  
 (6): トリメトキシビニルシラン (7):  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$   
 (8): ネオデカン酸 (9): ネオデカン酸スズ(I I)金属(Sn)含有量: 22~24%  
 (10): 3-ジエチルアミノプロピルアミン

表7に示すように、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩およびカルボン酸を用いると優れた硬化性を示した。また、ネオデカン酸錫を用いた場合には接着性にも優れる硬化性組成物が得られた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、(A) 反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B) カルボン酸を含有し、

(I) カルボン酸 (B) として (C) カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸を含有すること、および／または、

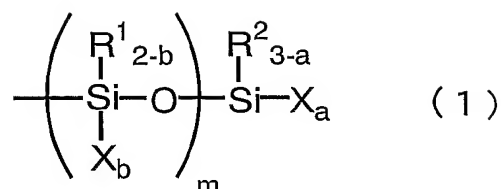
(I I) (D) カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸と原子量208以下の金属原子の塩であるカルボン酸金属塩を含有すること

を特徴とする硬化性組成物は、高還元率、高耐クリープ性を有し、貯蔵後に触媒活性をほとんど低下させることなく、実用的な硬化性を与える。

## 請求の範囲

1. (A) 反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B) カルボン酸を含有し、  
(I) カルボン酸 (B) として (C) カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸を含有すること、および／または、  
(I I) (D) カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸と原子量208以下の金属原子の塩であるカルボン酸金属塩を含有すること  
を特徴とする硬化性組成物。
2. カルボン酸金属塩を含有しない請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
3. カルボン酸金属塩を含有する請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
4. カルボン酸金属塩が、カルボン酸錫、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタン、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸亜鉛、カルボン酸ジルコニウムおよびカルボン酸ニオブからなる群から選択される1種以上である請求の範囲第3項記載の硬化性組成物。
5. カルボン酸金属塩として、カルボン酸錫、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄およびカルボン酸ジルコニウムからなる群から選択される1種以上である請求の範囲第4項記載の硬化性組成物。
6. カルボン酸金属塩が、カルボン酸錫である請求の範囲第5項記載の硬化性組成物。
7. 有機重合体 (A) が、500～50000の平均分子量を有し、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式 (1) :





(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R')_3SiO-$ ( $R'$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 $X$ は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。 $a$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $b$ は0、1、2のいずれかであり、 $a$ と $b$ とが同時に0になることはない。また、 $m$ は0または1～19の整数である)

で表されるケイ素含有基を、平均して1分子あたり1個以上有する請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

8.  $X$ がアルコキシ基である請求の範囲第7項記載の硬化性組成物。
9. 有機重合体(A)が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される1種以上である請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
10. 有機重合体(A)がポリオキシプロピレン系重合体である請求の範囲第9項記載の硬化性組成物。
11. (E)アミン化合物を含有する請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
12. 請求の範囲第1項記載の硬化性組成物からなる1液型硬化性組成物。
13. 請求の範囲第1項記載の硬化性組成物からなる接着剤。
14. 請求の範囲第1項記載の硬化性組成物からなるシーリング材。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12567

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08K5/09, C09J201/10, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D201/10, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-342363 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2000-345054 A (Kaneka Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; examples & EP 1041119 A2 & US 6410640 B1	1-14
A	JP 55-9669 A (Kaneka Corp.), 23 January, 1980 (23.01.80), Claims; examples & US 4507469 A & GB 2029842 A & DE 2927807 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 December, 2003 (03.12.03)	Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/12567

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-206410 A (Kaneka Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; examples & WO 03/11978 A1	1-14
P,A	JP 2002-285018 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; examples (Family: none)	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08K5/09, C09J201/10, C09K3/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D201/10, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-342363 A (日東化成株式会社) 2001.12.14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-345054 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1041119 A2 & US 6410640 B1	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 55-9669 A (鐘淵化学工業株式会社) 1980. 01. 23, 特許請求の範囲、実施例 & US 4507469 A & GB 2029842 A & DE 2927807 A	1-14
PA	JP 2003-206410 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 07. 22, 特許請求の範囲、実施例 & WO 03/11978 A1	1-14
PA	JP 2002-285018 A (日東化成株式会社) 2002. 10. 03, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14